



LAWRENCE
LIVERMORE
NATIONAL
LABORATORY

Development of Detailed Chemical Kinetic Model for Isopentanol

T. Tsujimura, W. J. Pitz, Y. Yang, J. E. Dec

August 15, 2011

Japanese Society of Automotive Engineers Annual Congress
Sapporo, Japan
October 12, 2011 through October 14, 2011

Disclaimer

This document was prepared as an account of work sponsored by an agency of the United States government. Neither the United States government nor Lawrence Livermore National Security, LLC, nor any of their employees makes any warranty, expressed or implied, or assumes any legal liability or responsibility for the accuracy, completeness, or usefulness of any information, apparatus, product, or process disclosed, or represents that its use would not infringe privately owned rights. Reference herein to any specific commercial product, process, or service by trade name, trademark, manufacturer, or otherwise does not necessarily constitute or imply its endorsement, recommendation, or favoring by the United States government or Lawrence Livermore National Security, LLC. The views and opinions of authors expressed herein do not necessarily state or reflect those of the United States government or Lawrence Livermore National Security, LLC, and shall not be used for advertising or product endorsement purposes.

313-20115542 Development of Detailed Chemical Kinetic Model for Isopentanol

- Analysis of HCCI Combustion with Isopentanol Fueling -

Taku Tsujimura¹⁾ William J. Pitz²⁾ Yi Yang³⁾ John E. Dec³⁾

1) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for New Fuels and Vehicle Technology
1-2-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki, 305-8564, Japan (E-mail: tsujimura-taku@aist.go.jp)

2) Lawrence Livermore National Laboratory, USA

3) Sandia National Laboratories, USA

Presented at the JSAE Annual Congress on 10, 14, 2011

KEY WORDS: (Standardized) heat engine, homogeneous charge compression ignition, modeling (Free) isopentanol [A1]

In this study, the authors focus on one of the next-generation bio-alcohols, isopentanol, which is a higher molecular weight alcohol produced through the fermentative conversion. Isopentanol is called 3-methyl-1-butanol and contains 5 carbon atoms in its molecular structure. Isopentanol has higher heating value, lower hygroscopicity and moderate volatility, compared to the most popular bio-alcohol fuel, ethanol. In terms of combustion fundamentals, the HCCI engine group at Sandia National Laboratories has already investigated HCCI combustion performance of isopentanol in comparison with those for gasoline and ethanol [SAE 2010-01-2164]. The HCCI engine experiments show that isopentanol has a similar heat release rate profile to that of gasoline, unlike ethanol. This means that the initial portion of heat release of both isopentanol and gasoline show significant intermediate temperature heat release (ITHR). ITHR is important for high engine load operation with low emissions and moderate pressure rise rates. The experiments also show that ITHR is enhanced by increasing intake pressure and decreasing intake temperature simultaneously. However, the enhancement effect on ITHR seems to saturate when intake pressure is increased with constant intake temperature. Similar ITHR behavior was also observed in gasoline HCCI engine experiments. The chemical kinetic reasons for such interesting ITHR behavior are yet unclear. To help answer these questions, a detailed chemical kinetic model for isopentanol has been developed in this study. The model is based on high temperature chemistry for alcohols and low temperature chemistry for iso-octane. In addition, a new reaction step particular for alcohol was required. The new step is a concerted HO_2 elimination, which was originally examined by da Silva et al. [J. Phys. Chem. A, 113, 31, 2009] on ethanol, and contributes to suppression of reaction rates for low temperature chemistry in isopentanol oxidation.

In this paper, the model formulation and validation are described, and the model is applied to a HCCI engine to reproduce combustion phasing and behaviors of ITHR. Figure 1 (a), (b) and (c) show comparisons of measured BDC-intake temperatures (T_{BDC}) with computed ones, and Fig. 1 (d) shows the relationship between equivalence ratio and combustion phasing. The results calculated using the detailed model have good agreement with experiments. Figure 2 shows behaviors of ITHR (a) measured and (b) computed. As described above, Fig. 2 (a) shows that increasing intake pressure and decreasing intake temperature can enhance ITHR, and the model, Fig. 2 (b), shows similar behavior.

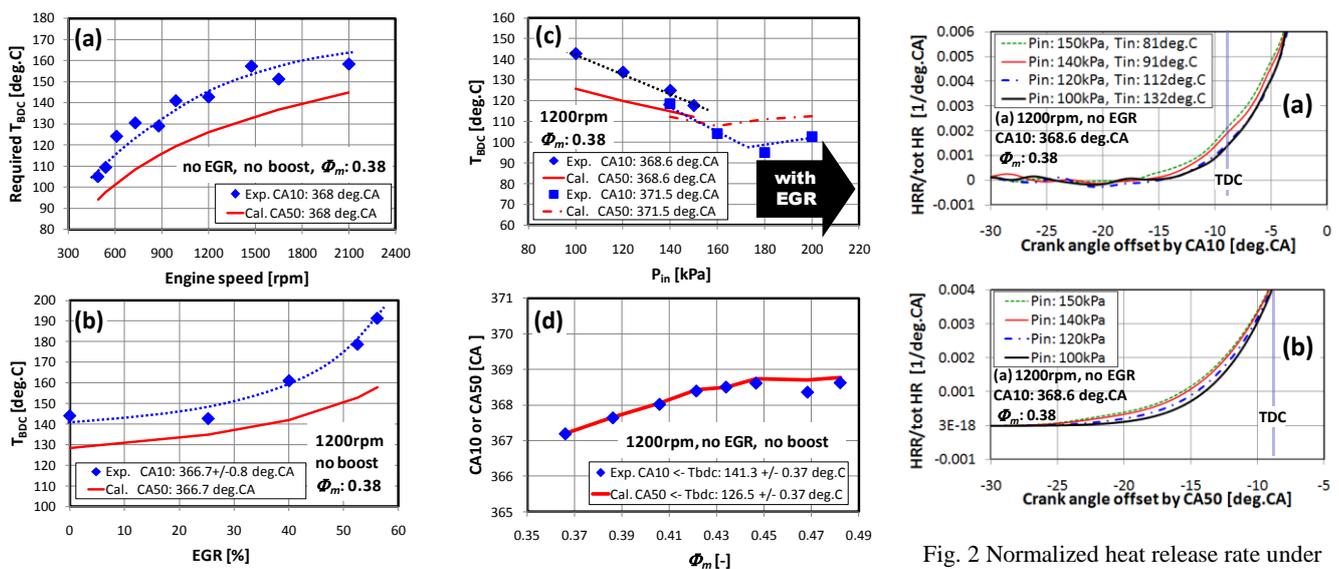


Fig. 1 Relationship among required T_{BDC} , combustion phasing, and various parameters: (a) engine speed, (b) EGR rate, (c) intake pressure, and (d) equivalence ratio

Fig. 2 Normalized heat release rate under various intake conditions: (a) measured, and (b) calculated.

313-20115542 イソペンタノール詳細反応モデルの研究開発*

— 詳細反応モデルによる HCCI 燃焼解析 —

辻村 拓¹⁾ ピッツ ウィリアム²⁾ ヤン イ³⁾ デック ジョン³⁾Development of Detailed Chemical Kinetic Model for Isopentanol
- Analysis of HCCI Combustion with Isopentanol Fueling -

Taku Tsujimura William J. Pitz Yi Yang John E. Dec

In this study, the authors focus on one of next-generation bio-alcohols, isopentanol, and have developed a detailed chemical kinetic model for isopentanol which has high- and low-temperature chemistry. This paper describes the model formulation and validation. Also, the model is applied to a homogeneous charge compression ignition (HCCI) engine to reproduce combustion phasing and behaviors of intermediate temperature heat release (ITHR). The simulations with the detailed model developed in this study have good agreement with experiments.

Key Words: (Standardized) heat engine, homogeneous charge compression ignition, modeling (Free) isopentanol [A1]

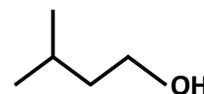
1. はじめに

バイオマスを由来とする新燃料は化石燃料に代わる再生可能なエネルギー資源として重要である。近年、セルロースを原料とするバイオアルコールの製造法において、高効率な微生物発酵法が開発されており、従来のトウモロコシ等を原料とするバイオエタノールに代わる次世代バイオアルコール燃料として注目されている⁽¹⁻³⁾。次世代燃料にはエタノール以外に燃料中の炭素数が多いブタノール (C4)、ペンタノール (C5)、ヘキサノール (C6) が多く含まれており、エタノールよりも高級なアルコールといえる。その性質をエタノールと比較すると、水溶解性が低く、蒸気圧が高く、エネルギー密度も高いことから、燃料としての利便性が高い。

本研究では次世代バイオアルコール燃料の一つであるイソペンタノールを取り上げ、その着火・燃焼特性を記述する詳細反応動力学モデルの研究開発を行っている⁽⁴⁾。イソペンタノールは3-メチル-1-ブタノールとも呼ばれ、図1のように、燃料中に5つの炭素を有し、一方に水酸基を、もう一方にはメチル基を持つ。内燃機関用の燃料としては、上記のような利便性に加え、高効率燃焼法として注目される予混合圧縮着火燃焼 (HCCI) にも適用できることが報告されている⁽⁵⁾。

一方、イソペンタノールの化学反応過程を表現する反応モデルは未だ開発されておらず、特にエンジンノック発生や HCCI 燃焼で重要となる比較的低温領域における反応過程については何れのアルコール燃料についても不明な点が多い。

本報では、研究開発中のイソペンタノール詳細反応動力学モデルの特徴を概説し、既報の HCCI エンジン実験から得た着火過程と吸気温度や過給等の諸条件との関係について本モデルを用いて再現及び解析を試みる。



Isopentanol = 3-methyl-1-butanol

Fig.1 Molecular structure of isopentanol

2. 高級アルコール燃料の化学反応動力学モデル

(1) モデル開発の背景

飽和炭化水素の化学反応動力学モデルについては多くの検証データ^(6,8)をもとに信頼性の高い詳細反応モデルが開発されており⁽⁹⁻¹¹⁾、近年では C16 程度までの高級炭化水素や⁽¹²⁾、不飽和炭化水素を含むサロゲート燃料の開発も進んでいる⁽¹³⁾、他方、比較的高級なアルコール燃料については近年ブタノールの反応モデルの研究開発が急速に進んでおり、モデル検証に有用な実験データも多数揃っている⁽¹⁴⁻¹⁶⁾。しかしながら、ブタノールが航空用燃料代替として注目されたこともあり主に高温条件を対象としてモデリングされている。低温条件については、図2に示すように、直鎖構造のアルカンと、同じく直鎖構造で末端の炭素に水酸基を配するアルコールのセタン価を比較すると⁽¹⁷⁾、両者とも燃料分子中の炭素数が増加するにつれてセタン価が向上する傾向は同様だが、アルカンの方が高い着火性を有する。この末端に配された水酸基着火性の差異に関与していることは推測できるが、どのようなメカニ

*2011年10月14日 自動車技術会秋季学術講演会において発表。

1) (独)産業技術総合研究所 (305-8564 茨城県つくば市並木1-2-1)

2) Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore CA 94550

3) Sandia National Laboratories, Livermore CA 94550

ズムでこのような差異が生じているのかは未だ解明されていない。また急速圧縮装置等を使ってアルコール燃料の低温領域の着火遅れ期間が測定されてつつあるが、これまでに開発された反応モデルでは着火遅れ期間を過大に推算するという問題が明らかにされている⁽¹⁸⁾。特に往復動エンジンのノッキング解析や HCCI 燃焼解析で重要となる低温域の着火過程を再現することは極めて重要であり、700 K 程度の低温から 1400 K 程度までの高温域までを一貫して表現できる反応モデルが必要である。

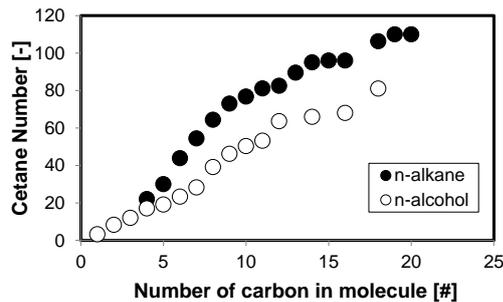


Fig.2 Cetane numbers of straight-chain alkanes and alcohols⁽¹⁷⁾

(2) 本研究で開発中の反応モデルの概略

本研究ではイソペンタノールの反応モデルの開発を始めるにあたって次のようにモデルを構成することとした。

(a) 反応機構の構成はローレンスリバモア国立研究所 (LLNL) で研究開発されてきた構成を基本とする。すなわち、高温から低温までの反応機構を 25 クラスに分け、9 クラスの高温酸化及び 16 クラスの低温酸化から全体を構成する。ただし後述する通り、アルコール燃料に必要な反応クラス等も見出されたため、本モデルは 29 クラスで構成される。

(b) 高温域の反応機構の速度定数は、ブタノール及びその異性体の反応モデルを参照する。その理由は、ブタノールの高温域の着火・燃焼過程については豊富な実験データをもとに検証されており、全ての異性体についてもモデリングされている。また異性体の一部はイソペンタノールと類似する構造を有することから、各種反応式の速度定数の推定に有用であると考えた。

(c) 低温域の反応機構については、低温反応機構を含み類似する分枝状構造を有するイソオクタン (2,2,4-tri-methyl pentane) の反応機構⁽¹⁹⁾を参照することとした。図 3 に上記 (a) ~ (c) をもとに開発した際のモデルの特性を概略的に示す。イソペンタノールの着火遅れ期間 (対数) は温度の逆数に対して増減し、高温域で温度依存性が強く低温域では弱まる。本開発モデルにはこのような特異な性質を再現できることが求められる。ブタノールの高温反応をベースにしたモデルでは高温域の実験値を再現できるが、低温域では着火遅れ期間を過大に見積もってしまう (破線)。一方、飽和炭化水素の低温反応を組み込んだ Combined model では、高温域は実験値を満足

するが、低温域では炭化水素モデルの強い負の温度依存性に引きずられ、実験値よりも着火遅れ期間を短く算定してしまう。

以上より、高温酸化反応を再現するアルコールモデルと低温酸化反応を再現する飽和炭化水素モデルを結合するだけでは不十分であること、及び特に低温域においてアルコール燃料に特有の反応機構が必要であることが示唆された。

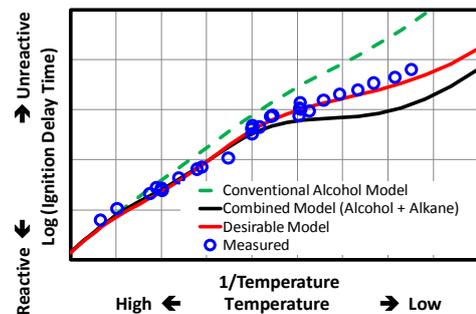


Fig. 3 Schematic on developing a comprehensive alcohol model

(3) アルコール燃料の低温域の反応機構

一般に、燃料分子の構造が飽和した状態で鎖状に長くなると、燃料分子から引き抜かれる水素原子の数が増え、生成したラジカルに酸素が付加 (First O₂ addition) した後に内部異性化が起こり易くなることで低温反応が円滑に進み着火へと至る。n-ブタノールや n-ペンタノールは直鎖状に 4 つの炭素が並んでおり 5 員環や 6 員環構造を呈する内部異性化及び低温反応が進み得る可能性は十分にある。それにも拘わらず図 2 のように、同様の構造を有する n-ブタンや n-ペンタンよりも自己着火性が劣る。上述したように、アルコール燃料特有の反応機構が必要であり、それはすなわちアルコールが有する水酸基が関わる反応であると推察される。da Silva らはエタノールの反応機構について検討した結果、水酸基を含む新たな反応機構及びその速度定数を提案している⁽²⁰⁾。この機構では、水酸基が結合している炭素から水素が引抜かれた α -hydroxyethyl ラジカルに酸素が付加し α -hydroxy-ethylperoxy ラジカルとなった後に非常に低いエネルギー障壁でヒドロペルオキシラジカルとアセトアルデヒドへ変化するというものである。著者らはこの水酸基を含む進行の速い反応機構を高級アルコールにも応用できると仮定し、イソペンタノールについて図 4 のような反応機構を導いた。 α サイトの C-H 結合は他のどの C-H 結合よりも解離エネルギーが弱く、容易にアルキルラジカルを形成する。これだけであればアルカンよりもむしろ速い低温反応が起こり得るが、図 4 のような反応機構が優先されることで、比較的多く生成したアルキルラジカルが消費され、低温酸化反応が活発化しないと考えられる。さらに本研究で開発する反応モデルには、低温酸化反応機構においてその進行を縮退させる種々の反応機構⁽²¹⁾を考慮した⁽²²⁾。n-ブタノールの衝撃波管実験において、作動圧を 8 MPa

まで上昇させると温度と着火遅れの関係が変化し、高圧になるほど低温での着火が早まることが明らかにされている⁽²³⁾。したがって、本モデルに組み込んだ低温酸化反応を妨げる機構は一義的に反応を停止・縮退するのではなく、圧力や燃料濃度条件に応じて低温酸化反応が機能するように留意した。

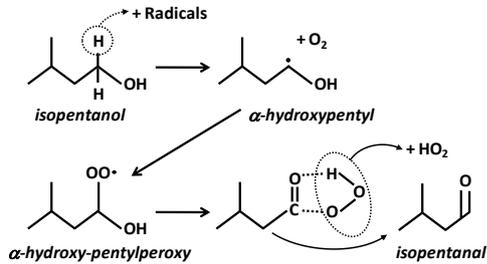


Fig. 4 Schematic of the concerted HO₂ elimination mechanism

図5は上述したイソペンタノールの低温酸化反応過程を示した概略図である。反応場が既に1200K以上の高温であれば燃料分子自体の熱分解が起こり多くのラジカルが生成する。特にアルコール燃料に特有の高温反応機構の一つに内部脱水機構があり、燃料内の水酸基と水素原子がH₂Oとなって抜け出しオレフィンを生産する。またOHラジカル等の活性ラジカルによる燃料からの水素引き抜き反応は、低温酸化反応初期に必要なアルキルラジカルの生成速度を決めるため重要である。本研究では前述のようにαサイトのC-H結合が他よりも弱いと考え、水素引き抜き反応により多数のα-hydroxypentylラジカルが生成すると考える。低温酸化反応機構はアルキルラジカルへの酸素付加から始まり、一方では上述のようにHO₂脱離反応によってアルキルラジカルが消費され比較的安定な化学種が生成する。他方、内部異性化反応→酸素付加→内部異性化→自己分解及びOHラジカル生成が連続的に起こり、最終的には蓄積した過酸化水素の熱分解反応を発端に連鎖分枝反応による熱着火に至る。

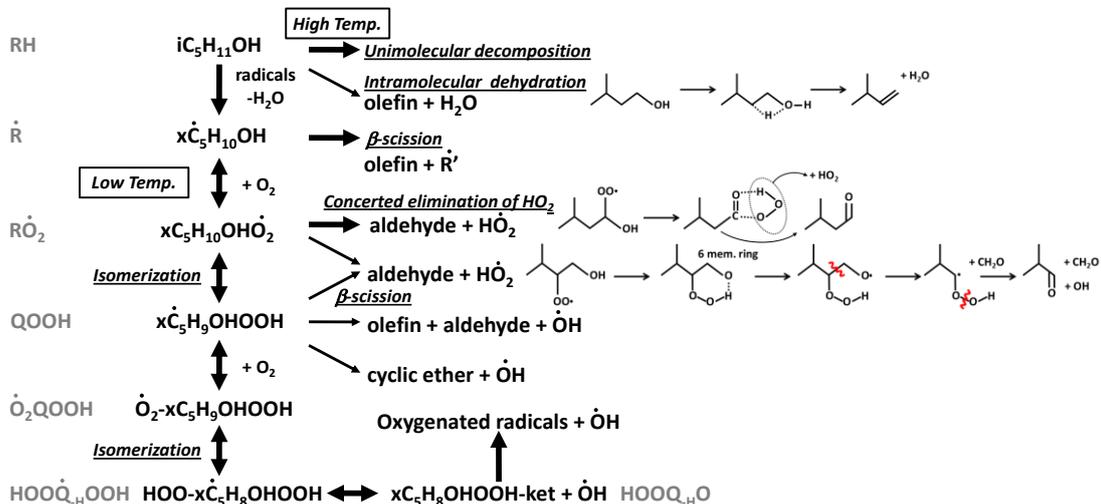


Figure 5 Schematic diagram of low-temperature chemistry of isopentanol

3. 反応モデルの精度検証

イソペンタノールがHCCI機関、火花点火機関、連続燃焼器等の種々の熱機関において適用できる可能性があることから、本研究で開発する反応モデルには広範な燃料濃度、温度、圧力の条件において実験値を再現できることが望まれる。本研究では衝撃波管実験及び急速圧縮装置実験から得られた実験結果（温度651-1457 K、圧力0.7-4.0 MPa、当量比0.5-2.0）の範囲において実験値を再現すること確認した⁽²²⁾。図6に本モデルによる実験値との比較結果の一例を示す。なお本報における計算では、詳細化学反応解析支援ソフトウェアCHEMKIN-PRO⁽²⁴⁾を使用した。衝撃波管実験の計算には断熱定積を仮定し、急速圧縮装置実験については実験より得た熱損失による体積変化を考慮⁽²⁵⁾して計算を行なった。計算における着火時期は初期温度から500 K上昇した時期と定めた。図6は当量比φ:1の量論混合比条件の低圧及び高圧場での結果であり、図3に示したように、凡そ900 K以下の低温域において着火遅れ期間の温度依存性は弱まるが、負の温度依存性までには至らない。実験も計算もその傾向を示しており、本モデルは総じて実験値を非常に精度良く再現できる。低圧低圧条件において急速圧縮装置の実験結果と断熱定積計算結

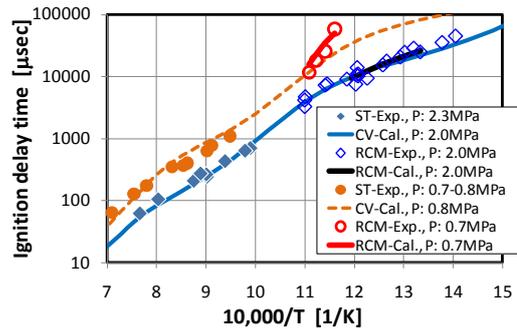


Fig. 6 Comparison of measured auto-ignition delays with computed with the present isopentanol model developed in this study⁽²²⁾. (ST-Exp.: Shock tube experiment, RCM-Exp.: Rapid compression machine experiment, CV-Cal.: Constant volume adiabatic calculation, RCM-Cal.: Calculation with considering heat loss)

果に乖離が見られる。これは同装置における壁面熱損失が原因と考えられ、この熱損失を考慮することで本モデルにより実験値を再現できる。

4. 開発モデルによる HCCI 燃焼解析

4.1. 計算条件

Yang らはイソペンタノールを燃料とした HCCI エンジン実験を実施している。全ての実験結果が図示 $\text{NO}_x < 0.1 \text{g/kWh}$ 、スートフリー、燃焼効率 $> 96\%$ 、図示平均有効圧力の変動 $< 2\%$ 、リング強度 $< 5 \text{MW/m}^2$ を満たした上で、エンジン回転速度、吸気温度、当量比、過給圧、排出ガス再循環 (EGR) 率等を実験変数とし、その燃焼特性を包括的に調べている⁽⁶⁾。実験ではオープンチャンバー形の燃焼室を持ったピストンを用いている。表 1 に実験及び計算における各種設定条件を対比して示す。本モデルによる計算は前出の CHEMKIN-PRO を用い、圧縮比には有効圧縮比 13.3 を与える。また比容積は実験と整合して変化するが壁面放熱は考慮しない。さらに圧縮下死点における温度及び圧力を計算初期条件として与え、圧力は実験と同一であるが、温度は燃焼時期が実験と同等になるように調整する。当量比の扱いについて、式(1)に示すように充填質量を基にした Charge mass 当量比 ϕ_m で与える。ここで (F/C) は燃料と充填ガスの質量比、 $(F/A)_{\text{stoic}}$ は量論混合比における燃料と空気の質量比である。

$$\phi_m = \frac{(F/C)}{(F/A)_{\text{stoic}}} \quad (1)$$

Table 1 Conditions for engine experiment and simulation

HCCI Engine	Experiments	Calculation
Displacement (single-cylinder)	0.981 liters	←
Geometric Compression Ratio	14:1	13.3:1 (Effective CR)
Fueling system	Fully Premixed	←
Engine Speed	1200 rpm	←
Intake Temperature	60 – 189° C	Variable
Intake Pressure (abs.)	100 – 200 kPa	←
EGR rate	0 – 53 %	←
Coolant Temperature	100° C	Adiabatic

4.2. 燃焼開始時期の定義

実験及び計算における燃焼開始時期の同定に関して、何れも積算発熱量に対してある一定の燃焼割合に達した時期と定義し、実験では 10% 燃焼時期 CA10 を燃焼開始時期と定める。一方で計算においては、CFD 解析から燃焼室内の 20% が高温均質領域であることが分かっており⁽²⁶⁾、単領域で計算する場合には 50% 燃焼時期 CA50 が実験における CA10 に相当すると考えられ、これを計算における燃焼開始時期と定める。

4.3. 各種エンジンパラメータと初期温度、燃焼開始時期の関係

HCCI 機関の燃焼制御において、エンジン回転速度、過給、EGR、エンジン負荷等の各種パラメータは燃焼開始時期を前後させ、ひいては効率、排気、燃焼音を変化させる。この燃焼開始時期の制御は HCCI 機関では必須であり、圧縮

行程始めの筒内ガス温度の影響は極めて大きい⁽²⁷⁾。したがって、本モデルには各種パラメータと筒内温度の関係を再現・予測することが求められる。図 7 に、各種エンジンパラメータを変更した際に、実験及び計算において同一燃焼開始時期を得るための圧縮下死点の筒内ガス温度 T_{bdc} を比較する。図 7(a) のようにエンジン回転数が増すにしたがって目的の燃焼時期に達するまでの実時間が短縮するため、初期温度を上昇させ圧縮工程中の燃料の反応性を向上する必要がある。本モデルは実験値よりも 17°C 程度低く与える必要があるが、傾向は再現できている。

EGR 率の影響については図 7(b) のように、EGR 率の増加によって吸気中の不活性ガス量が増え酸素量が減少するため燃料の酸化反応性は低下する。そのため圧縮初期の筒内ガス温度を上昇させる必要がある。モデルは図 7(a) 同様、実験よりも 20°C 程度低い T_{bdc} を与える必要があるが傾向は再現する。

図 7(c) の吸気圧の影響について、EGR が適用されていない吸気圧 P_{in} : 100 ~ 160 kPa では、吸気圧の上昇によって T_{bdc} は単調に低下する。本モデルでも同様の傾向が再現でき、 P_{in} が 160 kPa 程度まで高くなると T_{bdc} の実験値との差異は小さくなる。図 7(a), (b) でも見られた T_{bdc} の実験値との差異について、要因の一つには計算における設定圧縮比が影響すると考えられる。本計算では実験より推定された有効圧縮比を用いたが、計算における圧縮・膨張行程では熱損失を考慮しない断熱場であるため実際よりも筒内圧力・温度が高い状態で計算している可能性がある。モータリング時の上死点圧力を比較すると、 P_{in} : 100 kPa では計算結果は実測よりも約 7.6% 高い。また P_{in} : 150 kPa では 4.9% と実験との差異は小さくなっており、上述し P_{in} 上昇によって T_{bdc} の差異が小さくなったこととも整合する。ただし、EGR が適用された P_{in} : 180, 200 kPa ではモデルでは実験よりも高い T_{bdc} が必要であり、上述の解釈とは整合しない。その要因として本モデルではより P_{in} : 180 や 200 kPa を適用した際の上死点付近の高圧場での反応性が不十分である可能性がある。 P_{in} : 200 kPa の場合の上死点での筒内圧力は 6.5 MPa に達し、先述した本モデルの検証範囲を大きく上回る。加えて、本モデルは燃料/空気混合気についてのみ検証されたことも高 EGR 率条件で実験との差異が増大した要因といえる。

図 7(d) に当量比と燃焼開始時期の関係を示す。計算では ϕ_m : 0.366 における燃焼開始時期が一致する T_{bdc} を求め、これに他の ϕ_m の実験における T_{bdc} の変化量を加えて各 ϕ_m の燃焼開始時期を計算した。実験では当量比の増加とともに燃焼開始時期が僅かに後退するが、無過給条件において燃焼時期の当量比変化に対する感度は低いといえる。本モデルもこの傾向を精度良く再現した。またイソペンタノール同様、無過給状態ではガソリンでも当量比依存性は小さいことが実験的に確認されている^(5,28)。加えて、ガソリンは過給状態において強い当量比依存性を示すことも知られている⁽²⁸⁾。何れの燃料におい

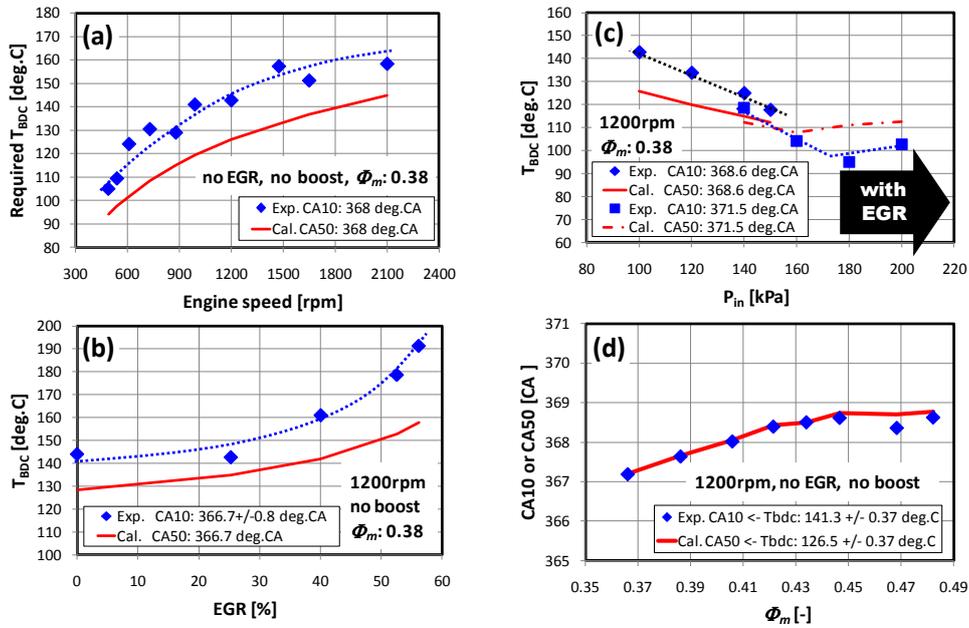


Fig. 7 Relationship among required T_{bdc} , combustion phasing, and various parameters ; (a) engine speed, (b) EGR rate, (c) intake pressure, and (d) equivalence ratio

ても、燃料性状及び圧力条件が当量比依存性に及ぼす反応論的要因は解明されていない。

4.4. 燃焼開始初期の熱発生率挙動

HCCI 機関において、燃焼開始時期の制御が重要な要素であり、燃料の蒸発・混合等の物理的作用が生じ難い HCCI 機関では燃料の化学的性質が直接的に燃焼時期を決定付ける。さらに燃焼開始初期の熱発生挙動には例えば低温酸化反応等、燃料の反応性を特徴付ける現象が観察される。この燃焼初期の化学反応の振る舞いは発熱量としては微少であるが後続する着火に大きく影響を及ぼす。Yang らはイソペンタノールの燃焼初期における熱発生率挙動と各種エンジンパラメータの関係を観察している。図 8 は吸気温度と過給圧を変化させた際の正規化熱発生率である。熱発生率のピーク値やピーク後の挙動に顕著な差異が観察される。燃焼開始初期においては差異が見られないように思われるが、図 9(a)のように拡大すると、吸気温度の低下及び過給圧の上昇に伴って初期の熱発生率挙動に変化が見られる。これは低温熱発生 (LTHR) と高温熱発生 (HTHR) の間において観察されるため、中間温度熱発生 (Intermediate Temperature Heat Release: ITHR) と呼ばれる。HCCI 燃焼の初期において n-ヘプタンを含む PRF 燃料では顕著な LTHR が観察されるが(例えば²⁹⁾、イソペンタノールでは観

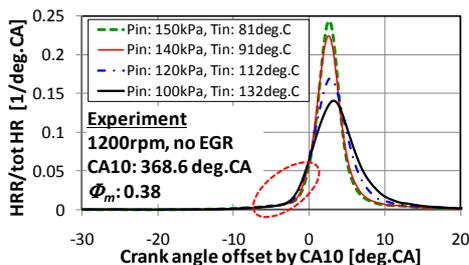


Fig. 8 Normalized heat release rate with various intake pressures

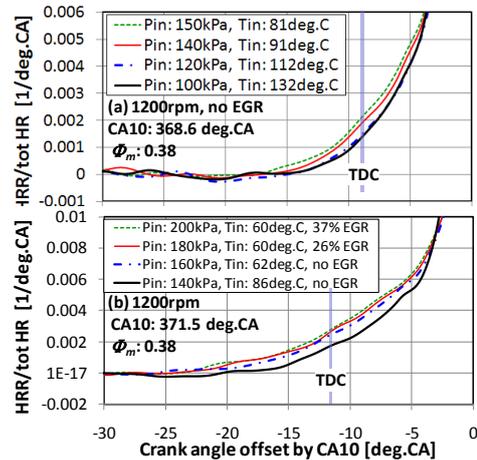


Fig. 9 Normalized heat release rate under various intake conditions

察されないが ITHR は観察される。このことは Dec らのガソリン HCCI 実験でも観察されている⁽³⁰⁾。一方、同じアルコール燃料でもエタノールの HCCI 燃焼では LTHR も ITHR も観察されず HTHR のみである⁽⁵⁾。また図 9(b)では P_{in} : 140 kPa 以外の条件では吸気温度は概ね一定のまま過給圧を上昇させているが、図 9(a)とは異なり過給圧の上昇に伴う ITHR の増幅は飽和しているように見受けられる。ITHR の有無やその規模は燃焼時期の遅延制御に深く関係し、HCCI 機関において燃焼時期遅延は排気と燃焼音を同時低減させつつ運転負荷域を拡大するに不可欠な燃焼制御法である。

本モデルを用いて HCCI 燃焼初期の熱発生挙動を計算したところ、図 10(a)では図 9(a)同様、過給圧上昇に伴う ITHR の増幅が再現され、図 10(b)では図 9(b)同様、ITHR の増幅が飽和する様子が再現できた。以上より本研究では開発した詳細反応モデルは HCCI 燃焼解析に足り得る予測精度を有するモデルであるといえる。

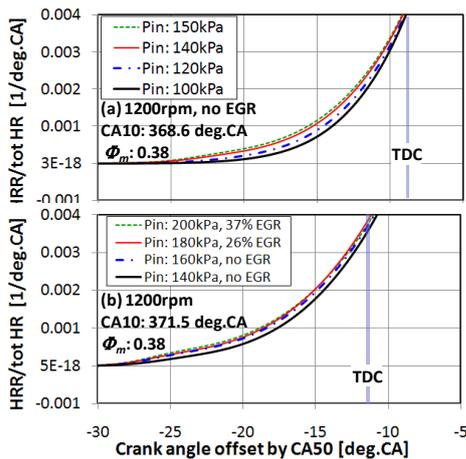


Fig. 10 Normalized heat release rate under various intake conditions

5. まとめ

本研究では、次世代バイオアルコール燃料の一つであるイソペンタノールについて、詳細反応動力学モデルを開発している。本報では同モデルの検証及びHCCI燃焼の再現を試み、各種エンジンパラメータと燃焼時期、燃焼初期の熱発生挙動等について解析を行なった。以下に本報で得られた知見を記す。

- (1) 本研究で開発した詳細反応モデルは、広範な温度、圧力、当量比条件において着火予測が可能である。
- (2) HCCI燃焼における各種エンジンパラメータを変更しても、実験同様の初期温度と燃焼開始時期の関係が得られる。
- (3) HCCI燃焼初期に観察される微少な熱発生挙動について、過給圧力及び吸気温度と熱発生率挙動との関係を再現することができ、HCCI燃焼解析に足り得る反応モデルである。本報で開発したイソペンタノール詳細反応動力学モデルを用い、ITHRの発生要因、エンジン諸条件との関係について反応論的解析を実施する予定である。

謝辞

本研究は経済産業省からの委託事業「日米エネルギー環境技術研究・標準化協力事業」及び米国エネルギー省 DOE Office of Vehicle Technologies, Fuel Technologies Program (Contract DE-AC52-07NA27344)の一環として推進したことを申し添える。特にHCCIエンジン実験はDOE Office of Biological and Environmental Research, the Joint BioEnergy Institute (<http://www.jbei.org>)の下で実施され (Contract DE-AC02-05CH11231), Sandia National Laboratories, Combustion Research Facility, HCCI lab. Facility (Contract DE-AC04-94AL85000)に取得されたものである。本モデルの検証に用いた基礎燃焼実験について、アイルランド国立大学 Curran 教授、コネチカット大学 Sung 教授のグループに多大なるご支援を賜った。またLawrence Livermore National Laboratory Chemical Combustion GroupのWestbrook氏、Mehl氏、Sarathy

氏にはモデリングに関して多数のご助言を賜ったことをここに記し、謝意を表す。

参考文献

- (1) Atsumi, et al., Nature Letters, 451-3, 2008.
- (2) USA Department of Energy, Joint BioEnergy Institute, URL: <http://www.jbei.org/>
- (3) Peralta-Yahya, et al., Biotechnology J., 5-2, 147-162, 2010.
- (4) Tsujimura, T., et al., SAE Paper, 2011-24-0023, 2011.
- (5) Yang, Y., et al., SAE Paper, 2010-01-2164, 2010.
- (6) Ciezki, H.K., et al., Combust. Flame, 93, 421-433, 1993.
- (7) Minetti, R., et al., Combust. Flame, 102-3, 298-309, 1995.
- (8) Oehlschlaeger, M.A., et al., Int. J. Chem. Kinet., 36, 67-78, 2003.
- (9) LLNL, Combustion Chemistry, URL: https://www-pls.llnl.gov/?url=science_and_technology-chemistry-combustion
- (10) NIST, Chemical Kinetics Model Database, URL: <http://kinetics.nist.gov/CKMech/ModelsSearch.jsp>
- (11) National University of Ireland, Galway, URL: <http://c3.nuigalway.ie/index.html>
- (12) Westbrook, C.K., et al., Combust. Flame, 156, 181-199, 2009.
- (13) Mehl, M., et al., Proc. 33rd Int. Symp. on Combustion, 2010.
- (14) Sarathy, S.M., et al., Combust. Flame, 156, 852-864, 2009.
- (15) Black, G., et al. Combust. Flame, 157, 363-373, 2010.
- (16) Veloo, P.S, et al., Combust. Flame, 157, 1989-2004, 2010.
- (17) Murphy, M., et al., NREL/SR-540-36805, 2004. URL: <http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/pdfs/sr368051.pdf>
- (18) Weber, B., et al., Proc. 49th AIAA Aerospace Sciences Meeting, AIAA 2011-316, 2011.
- (19) Curran, H.J., et al., Combust. Flame, 129, 253-280, 2002.
- (20) da Silva, G., et al., J. Phys. Chem. A 113, 8923-8933, 2009.
- (21) Mehl, M., et al. LLNL-PROC-422312, 2010.
- (22) Tsujimura, T., et al., Combust. Flame, 2012 (under reviewed).
- (23) Vranckx, S., et al., Combust. Flame, 158, 1444-1455, 2011.
- (24) CHEMKIN-PRO, Reaction Design Inc., San Diego, CA, 2008. URL: www.reactiondesign.com
- (25) Mittal, G., et al., Combust. Sci. Tech., 179, 497-530, 2007.
- (26) Sjöberg, M., et al., SAE Paper, 2007-01-0207, 2007.
- (27) Sjöberg, M., et al., SAE Paper, 2004-01-1900, 2004.
- (28) Dec. J.E., et al., SAE Paper, 2011-01-0897, 2011.
- (29) Sjöberg, M., et al., Proc. Combust. Inst., 31, 2895-2902, 2007.
- (30) Dec. J.E., et al., SAE Paper, 2010-01-1086, 2010.